

COSMETIC**Publication number:** JP59219210**Publication date:** 1984-12-10**Inventor:** ASAGA YOSHIO; YANAGI MITSUO; SHIMADA TADAHIRO**Applicant:** SHISEIDO CO LTD**Classification:****- International:** A61K8/30; A61K8/33; A61K8/44; A61K8/30; (IPC1-7): A61K7/00**- European:** A61K7/48C6P**Application number:** JP19830094718 19830528**Priority number(s):** JP19830094718 19830528**Report a data error here****Abstract of JP59219210**

PURPOSE: A cosmetic, containing an N<alpha>-long chain acyl basic amino acid derivative or an acid addition salt thereof and a p-hydroxybenzoic acid ester, and stable to contamination of microorganisms, e.g. a mold, yeast and bacterium, without depositing nor clouding at low temperatures. **CONSTITUTION:** A cosmetic containing 0.005-0.1wt% compound selected from a compound of formula I or II (RCO is 6-20C saturated or unsaturated fatty acid residue; X is -NH₂, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉ or -OCH₂C₆H₅; n is 3 or 4) and an acid addition salt thereof and 0.01-0.2wt% compound of formula III (R is -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -C₆H₅ or -CH₂C₆H₅). The above-mentioned cosmetic has improved antiseptic and antifungal effect and stability with lapse of time.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—219210

⑬ Int. Cl.³
A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号
7306—4C

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ 化粧料

⑥ 特 願 昭58—94718
 ⑦ 出 願 昭58(1983)5月28日
 ⑧ 発明者 浅賀良雄
 横浜市港北区新羽町1050番地株
 式会社資生堂研究所内
 ⑨ 発明者 柳光男

横浜市港北区新羽町1050番地株
 式会社資生堂研究所内
 ⑩ 発明者 嶋田忠洋
 横浜市港北区新羽町1050番地株
 式会社資生堂研究所内
 ⑪ 出願人 株式会社資生堂
 東京都中央区銀座7丁目5番5
 号

明細書

(Ⅲ)

1. 発明の名称

化粧料

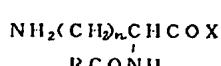
2. 特許請求の範囲

一般式 (I) 又は (II) で示される N^{α} -長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩のうち一種又は二種以上と、一般式 (III) で示されるバラオキシ安息香酸エステルのうち一種又は二種以上とを配合してなる化粧料。

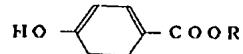
(I)



(II)



(ただし I および II 式中 RCO は炭素数 6~20 の飽和又は不飽和脂肪酸残基、X は $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 又は $-\text{OC}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ を示し II 式中 n は 3 又は 4 を示す。)



(ただし III 式中 R は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は微生物の混入に対し安定な化粧料に関する。さらに詳しくは、前記一般式 (I) 又は (II) で示される N^{α} -長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩のうち一種又は二種以上と、一般式 (III) で示されるバラオキシ安息香酸エステルのうち一種又は二種以上とを配合することを特徴とする微生物安定性に優れた化粧料に関するものである。

従来化粧料の防腐防黴剤としては化粧品原料基準(以下「基準」と略す。)に記載されているものの中から、化粧料中で安定で且つ化粧料そのものに悪影響を及ぼさず、少量で作用の強いものを一種又は二種以上の組合せで用いるのが常である。

しかし、粧原基にも配合規制があるうえ皮膚安全性の点からも防腐防黴効果が十分期待できる程多量に配合できないのが実情である。また、化粧料といつてもその種類は多く化粧料構成々分と防腐防黴剤とが作用しあってその効果を失う例は数限りない。例えば、エステル油等の極性の高い油が多い乳化系ではバラオキシ安息香酸エステル類、ソルビン酸、およびイソプロピルメチルフェノール等の油溶性防腐防黴剤は極性油にそのほとんどが溶け込んでしまい、効果が発揮されるはずの水相部にはほとんど溶け出してこない。さらに、多量配合した場合は、低温での結晶析出という別の問題も生じてくる。また安息香酸塩、アヒドロ酢酸塩、およびサリチル酸塩等の塩類は用いる化粧料のpHが弱酸性でないと有効でなく、塩基性になると全く効果を示さなくなり、酸性が強くなるに従い水に対する溶解度も低下し結晶化してしまうことは良く知られている。さらにカチオン性の塗化ベンザルコニウム、およびヒビテングルコネット等は、アニオン性の物質と反応して失活し

てしまうためその使用範囲も極めて限定されたものになっている。従って現在の粧原基に許可されている防腐防黴剤の中の一種又は二種以上の組合せにより、化粧料中で安定で且つ化粧料そのものに悪影響をおよぼさず、安全性に優れ効果の強い防腐防黴剤を得ることは非常に難しく、化粧料個々に多くの組合せを試験しても適切な防腐防黴剤を選定するには至らないのが現状である。また適切な防腐防黴剤を選定できたとしても、それに至るまでには多大な時間と労力を要さねばならず、当業者の悩みの種であった。

上記の事情から粧原基に記載されていない新規に開発された抗微生物を配合する試みも良く行われるが、当該薬剤の水溶液系で示される効果とは裏腹に化粧料中ではほとんど効果を示さないことが多い、実用化されることが非常に少ないことも事実で、当業者の期待を裏切っているのが現状である。たとえば、前記一般式(I)又は(II)で示されるN-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩は殺菌性洗浄剤として開示され

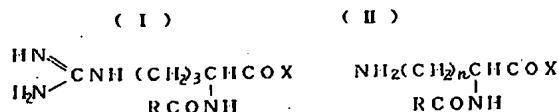
ており(特公昭51-5413号)、(I)式の酸付加塩に相当するN⁺-ココイル-L-アルギニンエチルエステル-DL-ビロリドンカルボン酸塩が、抗菌性を有するカチオン界面活性剤として販売されている(商品名CAE;味の素株式会社製)。このCAEのようにビロリドンカルボン酸塩の形になっているものは水に対する溶解性も良好で、数重量%程度溶解し応用が期待されるものである。

ところが、実際に化粧料のように多種類の原料が混合、溶解、あるいは乳化されているような複雑な系においては、他の溶質の影響で期待通りの溶解性が得られないため、配合したにもかかわらず効果が示されないことが多い。前記一般式(I)又は(II)で示されるN⁺-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩を合成し、何種かの化粧料に配合してみたが、期待通りの効果が得られず効果が現われる量まで増量してやると化粧料そのものが不安定になり、効果と安定性の両面を満足する領域が各種化粧料において非常

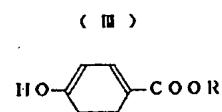
に少ないことが確認された。

本発明者らは上記事情に鑑み、化粧料中で安定で且つ化粧料そのものに悪影響をおよぼさず、安全性に優れ、化粧料全般にわたって強い効果を有する防腐防黴剤を得るべく鋭意研究を重ねた結果、前記したN⁺-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩と、バラオキシ安息香酸エステルとを組合せ使用することにより上記目的が達成されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記一般式(I)又は(II)で示されるN⁺-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体およびその酸付加塩のうち一種又は二種以上と、下記一般式(III)で示されるバラオキシ安息香酸エステルのうち一種又は二種以上とを配合してなる化粧料である。



(ただし I および II 式中 RCO は炭素数 6~20 の飽和又は不飽和脂肪酸残基、X は $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 又は $-\text{OC}_6\text{H}_5$ を示し II 式中 n は 3 又は 4 を示す。)



(ただし III 式中 R は $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ を示す。)

本発明によれば、防腐防歯剤は化粧料中で安定で、低温に放置されても析出や固りを生ずることなく、微生物および細菌等微生物全般にわたって強い阻止効果を示し、併用することにより単品

ビルペラベン、ローブチルペラベン、イソブチルペラベン、ベンジルペラベン等があげられ、これらのうち一種又は二種以上が配合される。

配合量は 0.005~1.0 重量%、好ましくは 0.01~0.2 重量% である。

本発明の化粧料には、上記した必須成分の他通常化粧料に用いられる基剤、たとえば油分、界面活性剤、水、保湿剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、他の防腐防歯剤、香料、色素等が必要に応じて配合される。

次に実施例、比較例をあげて本発明を更に詳細に説明するが本発明はこれにより限定されるものではない。例中、配合量は重量%を表わす。

実施例に先だち、防腐防歯効果、経日安定性の評価方法について説明する。

(1) 防腐防歯効果の評価

化粧料 1 g 当り、微生物を 10^5 個、48 時間前培養の酵母を 10^5 個、24 時間前培養の細菌を 10^6 個接種した後、経日の生成微生物数を培養により確認し次の 3 段階評価を行った。

配合の場合よりも少ない配合量で十分な効果を發揮するものである。

次に本発明の構成について述べる。

本発明に用いる前記一般式 (I) 又は (II) で示される N^{d} -長鎖アシル基性アミノ酸誘導体及びその酸付加塩としては、 N^{d} -カブロイル- L -アルギニンメチルエチル塩酸塩、 N^{d} -ラウロイル- L -アルギニンエチルエチル- D,L -ビロリドンカルボン酸塩、 N^{d} -バルミトイール- L -アルギニンエチルエチル塩酸塩、 N^{d} -ココイル- L -リジンエチルエチル塩酸塩、 N^{d} -ココイル- L -アルギニンエチルエチル- D,L -ビロリドンカルボン酸塩等があげられる。本発明を実施するにあたっては、これらのうち一種又は二種以上が配合される。配合量は 0.001~0.5 重量%、好ましくは 0.005~0.1 重量% である。

本発明に用いる前記一般式 (III) で示されるバラオキシ安息香酸エチル (以下、バラベンと略す。) としては、バラオキシ安息香酸メチルエチル即ちメチルバラベン、エチルバラベン、プロ

- { 接種した数が 2 週間で $100/\text{g}$ 以下に減少
接種した酵母が 1 週間で $100/\text{g}$ 以下に減少
接種した細菌が 1 週間で $100/\text{g}$ 以下に減少
接種した数が 3 週間で $100/\text{g}$ 以下に減少
- △ { 接種した酵母が 2 週間で $100/\text{g}$ 以下に減少
接種した細菌が 2 週間で $100/\text{g}$ 以下に減少
- × { 接種した数、酵母、細菌が上記の△の水準に達しなかったもの

○、△の評価とも、数、酵母、細菌の全ての条件を満たした場合とし、たとえ一種の微生物でもこの条件を満たさない場合には、評価は × とした。

(2) クリームの経日での温度安定性

クリームをガラス瓶に入れ 37°C の恒温槽に 4 週間放置し、1 週毎にクリーム表面の光沢と油うきを観察し、次の 3 段階評価を行った。

- : 4 週間経過しても表面の光沢の変化、油うきが認められないもの。
- △ : 4 週間経過以前に表面の光沢の変化もしろくは油うきが認められたもの。

× : 2週間経過以前に表面の光沢の変化もしくは油うきが認められたもの。

(3)化粧水の経日温度安定性

ガラス瓶に入れた化粧水を37°Cおよび0°Cに4週間放置した後の外観変化を観察し、下記の2段階の評価をした。

○: にごり、沈殿等全く認められないもの

×: にごりまたは沈殿を生じたもの

実施例1および2、比較例1~6

原 料	比較例						実施例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
①ステアリルアルコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
②ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
③水添ラノリン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
④スクワラン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
⑤2-オクチルドデシルアルコール	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
⑥ポリオキシエチレン(25mol)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
セチルアルコールエーテル								
⑦グリセリルモノステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
エステル								
⑧プロピレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
⑨不溶料	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
⑩酸化防止剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
⑪精製水	69.859.69.859.69.859.69.859.69.859.69.859.5							
⑫エチルパラベン	0.2			0.2	0.1	0.1	0.2	
⑬ブチルパラベン		0.4					0.1	
⑭C A E			0.2				0.05	0.2
⑮S L A E				0.0				
⑯ヒビテングリコネート					0.05			
⑰安息香酸ナトリウム					0.2			
精 色	防腐防歟効果	X	△	X	△	X	○	○
果	経日安定性	○	△	○	X	○	○	○

* L A E (N-ラウロイル-レーアルギニン
エチルエステルビロリドンカルボン酸塩: 味の素株式会社製)

(製造法)

①に⑩⑪⑫⑬および⑯を加え加熱して70°Cに保つ(水相)。他の成分を混合し加熱溶解して70°Cに保つ(油相)。水相に油相を加えて予備乳化を行い、ホモミキサーで均一に乳化した後冷却してクリームを得た。

(結果)

表からも明らかなようにC A E、L A E、パラベン類を夫々単独で用いた比較例1~4、およびエチルパラベンとヒビテングリコネートまたは安息香酸ナトリウムとを併用した比較例5および6の場合は、防腐防歟効果または経日安定性のいずれかを満足しないのに対して、本発明の実施例では、少量のパラベン類とC A EまたはL A Eの併用でも十分な防腐防歟効果を發揮し、多量を併用しても経日安定性を損うことなく、きわめて良好であった。

実施例3および4、比較例7~11

原 料	比較例						実施例	
	7	8	9	10	11	3	4	
①グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
②プロピレングリコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
③ジプロピレン グリコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
④オレイルアルコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑤ポリオキシエチレン (20mol)ソルビタンモノラウリン酸エステル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
⑥ポリオキシエチレン (20mol)ラウリルアルコールエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
⑦エチルアルコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
⑧香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
⑨色	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
⑩紫外線吸収剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
⑪ノルマルパラベン	0.01	0.01				0.05	0.02	0.04
⑫N-ラウロイル-レーアルギニンエチルエスチル-DL-レーピロリドンカルボン酸塩			0.02				0.005	0.03
⑬精製水								
精 色	防腐防歟効果	X	△	X	△	X	○	○
果	経日安定性	○	○	○	X	○	○	○

(製造法)

①に②③⑩⑪および⑯を加え、室温にて溶解

する(水部)。⑦に④⑤⑥⑩および⑪を加え室温にて溶解する(アルコール部)。水部にアルコール部を加え、混合し可溶化を行い、色素で着色した後ろ過し化粧水を得た。

(結果)

表から明らかなように、本発明の実施例は防腐効果、経日安定性共に良好なものであった。

実施例5 液状パック

ポリビニルアルコール	15.0
カルボキシメチルセルロース	5.0
グリセリン	5.0
エチルアルコール	10.0
香料	適量
色素	適量
プロピルパラベン	0.01
C A E	0.005
精製水	64.5

実施例6 ヘアリンス

ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド	2.0
セチルアルコール	2.0

シリコン油	3.0
ポリオキシエチレン(10モル)オレイルアルコールエーテル	1.0
グリセリン	5.0
C A E	0.01
エチルパラベン	0.03
精製水	86.86

実施例7 セットローション

ポリビニルピロリドン	3.0
プロピレングリコール	2.0
ポリオキシエチレン(20モル)ステアリルアルコールエーテル	1.5
エチルアルコール	10.0
香料	適量
C A E	0.01
エチルパラベン	0.02
精製水	83.4

特許出願人 株式会社 賢生堂